

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-140330

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C23C 14/06
C23C 16/30
// B23B 27/14

(21)Application number : 08-310132

(71)Applicant : HITACHI TOOL ENG CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.1996

(72)Inventor : SHIMA NOBUHIKO
KUBOTA KAZUYUKI

(54) COATED HARD ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remarkably improve the adhesion of a film by interposing a relatively soft coating film under the film having high compressive stress such as TiAlN film and absorbing and relaxing the high compressive stress of the film contg. Al.

SOLUTION: This coated hard alloy is coated with an external layer composed of one or more kinds among the nitrides, carbon nitrides, carbon-nitrogen oxides, nitrogen borides and carbon-nitrogen borides of Ti and Al in which the atomic ratio of Ti/Al is regulated to (75/25) to (25/75). In this case, as an adhesion improving layer for the external layer, an internal layer of at least one kind selected from the nitrides, carbon nitrides, nitrogen borides and carbon-nitrogen borides of Ti and Al in which the atomic ratio of Ti/Al is regulated to (98/2) to (75/25) is interposed between the external layer and the substrate hard alloy.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.09.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3190009

| | |
|---|-------------|
| [Date of registration] | 18.05.2001 |
| [Number of appeal against examiner's decision of rejection] | 2000-015716 |
| [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] | 04.10.2000 |
| [Date of extinction of right] | |

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-140330

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 2 3 C 14/06

C 2 3 C 14/06

P

K

16/30

16/30

// B 2 3 B 27/14

B 2 3 B 27/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-310132

(22) 出願日

平成8年(1996)11月6日

(71) 出願人 000233066

日立ツール株式会社

東京都江東区東陽4丁目1番13号

(72) 発明者 島 順彦

千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール

株式会社成田工場内

(72) 発明者 久保田 和幸

千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール

株式会社成田工場内

(54) 【発明の名称】 被覆硬質合金

(57) 【要約】

【目的】 TiAlN膜のような高い圧縮応力を有する皮膜の下に比較的に軟らかい皮膜を介在させることにより、Alを含有する皮膜の高い圧縮応力は吸収緩和する事により、皮膜の密着性を著しく改善することを目的とする。

【構成】 Ti/Alの原子比率が75/25から25/75のTiとAlの窒化物、炭窒化物、炭窒酸化物、窒硼化物、炭窒硼化物の一種以上からなる外層を被覆した被覆硬質合金であって、外層と基体硬質合金の間に外層の密着性向上層としてTi/Alの原子比率が98/2から75/25のTiとAlの窒化物、炭窒化物、窒硼化物、炭窒硼化物より選ばれた一種の内層を介在させることにより構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ti/Al の原子比率が75/25から25/75の Ti と Al の窒化物、炭窒化物、炭窒酸化物、窒硼化物、炭窒硼化物の一種以上からなる外層を被覆した被覆硬質合金であって、前記外層と基体硬質合金の間に前記外層の密着性向上層として Ti/Al の原子比率が98/2から75/25の Ti と Al の窒化物、炭窒化物、窒硼化物、炭窒硼化物より選ばれた一種の内層を介在させたことを特徴とする被覆硬質合金。

【請求項2】 請求項1記載の被覆硬質合金において、内層の層厚が0.05 μm から5 μm であることを特徴とする被覆硬質合金。

【請求項3】 請求項1および2記載の被覆硬質合金において、基体硬質合金と前記内層の間に層厚で5nmから500nmの前記内層と同じ原子比率の Ti と Al の金属合金層を介在させたことを特徴とする被覆硬質合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、皮膜の密着性に優れ、結果優れた耐摩耗性を有する被覆硬質合金に関する。

【0002】

【従来の技術】従来は TiN 、 $TiCN$ 等の皮膜が汎用的かつ一般的であったが、近年、 Al を含有させ耐摩耗性、耐酸化性を向上させる研究がなされ、特公平4-53642号公報、特公平5-67705号公報に代表されるように Al の添加効果を認める事例も種々存在する。しかしながら、これらの事例は皮膜に Al を添加することにより、皮膜の耐酸化性、耐摩耗性といった皮膜そのものの改善が行われたにすぎない。また、 $TiAlN$ 皮膜の密着性を改善する方法として、特開平1-252304号公報にみられるように、 TiN 皮膜を下地に用いることも提案されているが、十分な密着性を得るには至っていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】最近では、切削を高効率化する傾向が強く、切削速度ならびに切削送りが増加する傾向にある。このような場合工具寿命を支配する因子としては、皮膜の耐摩耗性、耐酸化性よりも皮膜の密着性が極めて重要なものとなる。前記 Al を添加した皮膜は一般に残留圧縮応力が高く、その結果皮膜の密着性が十分満足されるものでなく、この様な高効率な切削加工においては、しばしば皮膜が剥離し工具の寿命、信頼性を損なう結果となっている。従って、この様な高効率切削においても、長寿命でかつ安定した切削を実現するためには、皮膜の密着性をさらに高める必要がある。一方、密着性を向上させるために、密着性を劣化させる根本原因である皮膜の残留圧縮応力そのものを低減させる研究もなされてはいるが、いまだ十分な効果を見るに至っていないのが現状である。

【0004】

【課題を解決するための手段】このことは、皮膜に高い圧縮応力が存在する場合には、皮膜と基体硬質合金の界面にこの圧縮応力に起因する高い剪断応力が作用し、この剪断応力が皮膜の密着性を損なう要因であり、これを緩和、もしくは除去することが皮膜の密着性を向上させる結果となることを示唆するものである。つまり、高い圧縮応力を有する皮膜と基体硬質合金の間に比較的軟らかい層を介在させることにより、この比較的軟らかい皮膜が高い圧縮応力に起因して界面に発生する剪断応力を吸収、緩和したものと考えられる。

【0005】

【本発明の目的】本発明者らは皮膜の密着性を改善すべく鋭意研究を重ねた結果、 Al を含有する高い圧縮応力を有する皮膜の下に比較的軟らかい皮膜を介在させることにより、 Al を含有する皮膜の高い圧縮応力は吸収緩和することにより、皮膜の密着性を著しく改善することを目的とする。

【0006】

【作用】本発明者らは、この下地として介在させる内層に対し種々検討した結果 Al の含有率の比較的少ない Ti と Al の窒化物、炭窒化物等が極めて密着性の向上に効果的であり、一般に Ti と Al の窒化物、炭窒化物等においては、 Al の含有率が低くなるにしたがい硬さは軟らかくなる。一方 Al の含有率が多くなるにしたがい圧縮残留応力は増大するが切削性能は向上する傾向にある。従って、この様な Al の含有率の高い Ti と Al の窒化物、炭窒化物等の下地に Al の含有率の比較的低い Ti と Al の窒化物、炭窒化物等を介在させることにより切削性能向上のためにコーティングされる Al の含有率の高い Ti と Al の窒化物、炭窒化物層と基体硬質合金の密着性を著しく向上させることが可能となる。

【0007】また、前述したように、 Ti の窒化物等を下地に用いる事例もあるが、本発明者らの研究によれば、少量の Al を含有させた Ti の窒化物等を用いた方が密着性の向上に対しては格段に優れた効果を発揮することが認められた。これは、基体硬質合金の表面に空气中に置いておいたときに必ず形成される僅かな酸化層が存在すると皮膜の密着性は著しく劣化するが、下地として形成される皮膜中に Al が少量存在することによりコーティング開始時に、この酸化層を還元するテルミット反応が起き酸化層を除去し皮膜の密着性を著しく改善する結果をもたらす。これは Al の酸化物は生成自由エネルギーが低く極めて形成されやすいため基体表面の酸化層の酸素と Al のイオンが反応して皮膜内に酸化物を形成し、基体表面の酸化層を除去する原理に基づくものである。 Ti だけの窒化物層等を用いた場合には当然この反応は起き得ない。

【0008】さらに、これらの皮膜の下により軟らかい金属層を介在させることにより剪断応力をよりいっそう

緩和させることができる結果を得るに至った。このことは、より吸収エネルギーが高く、またヤング率も低く転位が移動しやすい金属層が歪みエネルギーを吸収することにより効果的であることに基づく。この場合、上記下地として用いるTiとAlの窒化物等の内層と同じ成分のTiとAlの合金金属層が、内層との密着性において好ましいものである。尚、この場合のように合金金属層を下地に用いる場合においても上記テルミット反応が生ずることは言うまでもないことである。

【0009】また、剪断応力緩和のために介在させる皮膜に要求される条件は軟らかいこと、及びテルミット反応による酸化層の除去だけではなく下地として用いる層においては、その結晶粒は比較的粗いほうがより応力緩和に好ましく、またその面粗さは良いほうが密着性そのものの向上に好ましい結果となることが明らかとなった。この観点において更に研究を加えた結果、硼素の添加により面粗さが著しく改善されるとともに、結晶粒も粗くなる傾向にあり皮膜全体の密着性向上に対しより好ましい結果をもたらすことが確認された。次に、数値を限定した理由を述べる。

【0010】外層においては、Alの含有率は25%を下まわると、Alの添加効果が認められず皮膜の耐摩耗性並びに耐酸化性は向上せず、75%を越えて含有させるとAlNとしての特性に近ずき硬さが低下し皮膜の耐

摩耗性を損なう結果となるため、Ti/Al比は75/25から25/75とした。内層においては、Alの含有率が2%を下まわるとテルミット反応の効果が少なく、25%を越えて含有させると圧縮残留応力が高くなり外層の密着性改善に対する効果が減少するため、Ti/Al比は95/5から75/25とした。また、この介在させる内層の厚さは0.05 μ m以下であると応力緩和つまり皮膜の密着性の改善に効果がなく、5 μ mを越えると元来Al含有率の少ないTiとAlの窒化物層等は耐摩耗性、耐酸化性が悪いため皮膜全体の耐摩耗性、耐酸化性を損なう結果となるため0.05 μ mから5 μ mとした。

【0011】また介在させるTiとAlの合金金属層の厚さは5nm以下では同様に応力緩和つまり皮膜の密着性の改善に効果がなく、500nmを越えると切削中にこの合金金属層内で塑性変形が発生し、反対に皮膜の密着性を損なう結果となるため、5nmから500nmとした。以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。

【0012】

【実施例】小型アークイオンプレーティング装置を用い表1に示す条件において本発明例、比較例のコーティングを行いコーティッド超硬エンドミルを試作した。

【0013】

【表1】

| 試料番号 | | コーティング条件 | | 皮膜 | | | 剥離発生時 |
|------------------|----|----------|--------------------|---|-----|---|-------------|
| | | | | 内層 | | 外層 | の切削長 (m) |
| | | | | | | | |
| 本 発 明 例 | 1 | 70 | 1×10^{-2} | Ti _{0.9} Al _{0.05} N | 0.1 | Ti _{0.9} Al _{0.05} N | 22.6 |
| | 2 | " | " | Ti _{0.9} Al _{0.1} N | 1.0 | " | 25m剥離なし |
| | 3 | " | " | Ti _{0.9} Al _{0.2} N | 1.0 | " | 17.5 |
| | 4 | " | " | Ti _{0.9} Al _{0.1} Bo _{0.1} No _{0.0} | 1.0 | " | 25m剥離なし |
| | 5 | " | " | Ti _{0.9} Al _{0.1} Co _{0.1} Bo _{0.1} No _{0.0} | 1.0 | " | 20.5 |
| | 6 | " | " | Ti _{0.9} Al _{0.1} Bo _{0.4} No _{0.0} | 1.0 | " | 19.5 |
| | 7 | " | " | Ti _{0.9} Al _{0.1} N | 1.0 | Ti _{0.9} Al _{0.7} Bo _{0.1} No _{0.0} | 22.8 |
| 比 較 例 | 8 | " | " | Ti _{0.9} Al _{0.1} N | 1.0 | Ti _{0.9} Al _{0.7} Co _{0.1} Bo _{0.0} No _{0.0} | 18.2 |
| | 9 | " | " | free | 0.9 | Ti _{0.9} Al _{0.0} Bo _{0.1} No _{0.0} | 1.8 |
| | 10 | " | " | free | 0.5 | Ti _{0.9} Al _{0.0} N | 0.5 |
| | 11 | " | " | TiN | 0.1 | Ti _{0.9} Al _{0.0} N | 4.4 |
| | 12 | " | " | TiN | 1.0 | Ti _{0.9} Al _{0.0} Bo _{0.1} No _{0.0} | 3.7 |

【0014】硼素はターゲット金属の中に添加して皮膜に添加した。また炭素はアセチレンガスを併用して添加した。

た。この場合外層の膜厚は2.0 μ mに統一した。得られたエンドミルで以下の切削諸元にて切削テストを行った。

剥離が発生するまで切削を行った。逃げ面もしくはすくい面に幅で0.05mm以上の皮膜剥離が発生した時点の切削長を表1に併記した。切削諸元として、エンドミルは外径φ8mm、6枚刃を用い、被削材はSKD11（HRC60）、切削速度は40m/min、送り量0.05mm/刃、軸方向切り込み量12mm、径方向切り込み量0.8mm、切削油なしで行った。

【0015】表1より明らかなように、Al含有率の少ないTiとAlの窒化物、炭窒化物層等を下地として介在させたエンドミルは皮膜の密着性が良好でHRC60の極めて硬い鋼の切削においても安定な切削を実現するものである。

【0016】表2に示すコーティング条件でP40超硬インサートに本発明例と比較例のコーティングを行い次の切削条件にてフライス切削を行い皮膜が剥離するまでの切削長を求めた。この場合、外層の皮膜の厚さは3.0μmに統一した。切削諸元として、スローアウェイチップは、SEE42TN型を用い、被削材はSKD61（HRC42）、切削速度は160m/min、送り量は0.1mm/刃、切り込み量は2mmで実施した。表2に剥離発生（欠損）に至るまでの切削長を併記する。

【0017】

【表2】

| 試料番号 | | コーティング条件 | | 皮膜 | | | 切削 |
|------------------|----|-----------|--------------------|---|-------|---|-----------|
| | | ハイス 電圧 | 真空度 mbar | 内層 | | 外層 | 寿命 min |
| | | | | 膜質 | 厚さ | 膜質 | |
| 本 発 明 例 | 13 | 50 | 1×10^{-2} | Ti _{0.9} Al _{0.1} N | 0.1μm | Ti _{0.9} Al _{0.9} N | 5.88 |
| | 14 | " | " | Ti _{0.9} Al _{0.1} N | 1.0μm | " | 7.34 |
| | 15 | " | " | Ti _{0.9} Al _{0.1} N | 4.5μm | " | 6.43 |
| | 16 | " | " | Ti _{0.95} Al _{0.05} Bo _{0.1} No _{0.9} | 1.0μm | " | 9.35 |
| | 17 | " | " | Ti _{0.95} Al _{0.05} Co _{0.1} Bo _{0.1} No _{0.8} | 1.0μm | " | 10.11 |
| | 18 | " | " | Ti _{0.95} Al _{0.05} Bo _{0.1} No _{0.9} | 1.0μm | Ti _{0.9} Al _{0.9} Co _{0.1} Bo _{0.1} No _{0.8} | 6.78 |
| | 19 | " | " | Ti _{0.95} Al _{0.15} N | 1.0μm | Ti _{0.9} Al _{0.7} Bo _{0.1} No _{0.9} | 9.92 |
| | 20 | " | " | Ti _{0.95} Al _{0.15} N | 1.0μm | Ti _{0.9} Al _{0.7} Bo _{0.9} No _{0.7} | 7.41 |
| 比 較 例 | 21 | " | " | free | - | Ti _{0.9} Al _{0.9} N | 0.56 |
| | 22 | " | " | free | - | Ti _{0.9} Al _{0.9} Bo _{0.1} No _{0.9} | 0.69 |
| | 23 | " | " | TiN | 0.1μm | Ti _{0.9} Al _{0.9} N | 1.21 |
| | 24 | " | " | TiN | 1.0μm | Ti _{0.9} Al _{0.9} N | 1.87 |

【0018】表2より明らかなように、Alの含有率の少ないTiとAlの窒化物層や炭窒化物層等を介在させたインサートは皮膜の密着性が良好でHRC42位の高硬度の鋼のミリング加工においても極めて安定した切削を実現するものである。

【0019】次に、表3に示すコーティング条件にてP40超硬合金に本発明例、並びに比較例に示すコーティ

ングを行い、表2に示した切削評価を行った。本実施例においても、外層の膜厚は3.0μmとした。また合金金属のコーティングにおいては、窒素ガスの導入を止めて行った。

【0020】

【表3】

| 試料番号 | | コーティング層 | | | | 欠損に至る削長 (μm) | |
|------------------|----|-------------------------------------|-------|---|-------------------|---------------------------------------|------|
| | | 合金金属層 | 厚さ | 内層 | 厚さ | | 外層 |
| 本 発 明 例 | 25 | Ti _{0.9} Al _{0.1} | 5nm | Ti _{0.9} Al _{0.1} N | 1.0 μm | Ti _{0.9} Al _{0.5} N | 18.3 |
| | 26 | " | 50nm | " | 1.0 μm | " | 17.1 |
| | 27 | " | 200nm | " | 1.0 μm | " | 15.9 |
| | 28 | " | 400nm | " | 1.0 μm | " | 12.8 |
| | 29 | " | 50nm | Ti _{0.9} Al _{0.1} Bo _{0.1} No _{0.9} | 1.0 μm | " | 19.2 |
| 比 較 例 | 30 | free | . | free | - | " | 0.83 |
| | 31 | free | . | TiN | 1.0 μm | " | 1.21 |
| | 32 | free | . | TiN | 0.3 μm | " | 2.45 |

【0021】表3に皮膜に剥離が発生し、欠損に至る寿命までの切削長を併記したが、合金金属層を介在させることにより、いっそうの寿命の向上が認められることが明らかである。

【0022】

【発明の効果】上記で説明した如く、切削の高能率化に対し一刃あたりの送り量が0.4mmを越えるような重断続切削においても、皮膜の剥離は抑制され、安定した切削加工の実現が可能となった。